

**Decontaminating foam comprising of Ce (IV) as an oxidizing agent comprises of a liquid phase consisting of a solution****Patent number:** FR2775606**Publication date:** 1999-09-10**Inventor:** FAURY MARIA; FOURNEL BRUNO; ALCARAZ JEAN LUC**Applicant:** COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE (FR)**Classification:**- **International:** A62D3/00; G21F9/00- **european:** A62D3/00E; G21F9/00B2B**Application number:** FR19980002836 19980309**Priority number(s):** FR19980002836 19980309**Also published as:**

WO9946010 (A1)

EP1062006 (A1)

EP1062006 (B1)

**Abstract of FR2775606**

A decontamination foam comprising of: (a) a liquid phase containing an aqueous solution comprising of at least an inorganic acid, at least an oxidizing agent chosen from Ag (II), Co (III), KMnO<sub>4</sub> and Ce (IV) and a surfactant comprising at least of an amine oxide and (b) a gaseous phase dispersed in the liquid phase.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE  
PARIS

(11) N° de publication : 2 775 606  
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)  
(21) N° d'enregistrement national : 98 02836  
(51) Int Cl<sup>6</sup> : A 62 D 3/00 // G 21 F 9/00

(12)

## DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

(22) Date de dépôt : 09.03.98.  
(30) Priorité :

(43) Date de mise à la disposition du public de la demande : 10.09.99 Bulletin 99/36.  
(56) Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : Se reporter à la fin du présent fascicule  
(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE Etablissement de caractère scientifique technique et industriel — FR.

(72) Inventeur(s) : FOURNEL BRUNO, FAURY MARIA et ALCARAZ JEAN LUC.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : BREVATOME.

(54) MOUSSE DE DECONTAMINATION COMPRENNANT UN AGENT OXYDANT TEL QUE LE CERIUM (IV).

(57) L'invention concerne une mousse de décontamination comprenant:  
a) une phase liquide constituée par une solution comprenant:  
- au moins un acide inorganique tel que HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et leurs mélanges,  
- au moins un agent oxydant tel que le Ce (IV), et  
- un tensioactif comprenant au moins un oxyde d'amine, par exemple l'oxyde de cocodiméthylamine ou l'oxyde de cocamidopropylamine, et  
b) une phase gazeuse (O<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub>, A, air).

FR 2 775 606 - A1



MOUSSE DE DECONTAMINATION COMPRENANT UN AGENT OXYDANT  
TEL QUE LE CERIUM (IV)

DESCRIPTION

Domaine technique

5

La présente invention concerne des mousse de décontamination, utilisables pour la décontamination d'équipements industriels de grand volume, notamment d'installations nucléaires.

10 Elle s'applique en particulier à la décontamination d'équipements métalliques, par exemple en acier inoxydable, pour lesquels il est intéressant de réaliser une attaque chimique de la surface métallique afin de dissoudre superficiellement le 15 matériau et d'entraîner la contamination fixée dans celui-ci.

Estat de la technique antérieur.

20 Les mousses de décontamination sont des microdispersions ou émulsions gaz-liquides constituées :

- d'une phase liquide formant le milieu de dispersion, qui renferme le ou les réactifs de 25 décontamination et le ou les additifs nécessaire pour former la mousse, et

- d'une phase gazeuse constituant la phase dispersée qui est généralement formée d'air, d'azote ou d'un gaz neutre.

30 Dans une telle mousse, le volume de la phase liquide peut être faible car la mousse contient

généralement 5 à 50 fois plus de gaz que de liquide. En conséquence, les effluents actifs liquides provenant de la décontamination au moyen d'une mousse sont sensiblement réduits.

5           Le document EP-A-0 526 305 décrit une mousse de décontamination dans laquelle la phase liquide comprend au moins un réactif de décontamination et deux agents tensioactifs pour favoriser la formation de la mousse. Les réactifs de décontamination peuvent 10 être constitués par de l'acide sulfurique, de l'acide phosphorique et du cérium (IV). Dans cette mousse, le cérium (IV) joue le rôle d'agent oxydant puissant, ce qui permet dans le cas de la décontamination d'équipements en acier inoxydable, d'assurer une 15 attaque chimique de la surface de l'acier afin de dissoudre superficiellement celui-ci et d'éliminer la contamination fixée. Cependant, dans de telles compositions de mousse, la présence d'un agent oxydant puissant tel que le cérium (IV), conduit généralement à 20 l'oxydation du ou des tensioactif(s) organique(s) utilisés qui comportent généralement des fonctions oxydables telles que -COOH et -OH. De ce fait, la quantité de réactif disponible pour l'attaque de la 25 surface métallique s'en trouve considérablement réduite.

Ainsi, dans le cas d'une mousse conforme à l'exemple 3 du document EP-A-0 526 305, la cinétique de réduction de la solution acide contenant le cérium (IV) est de quelques minutes, ce qui est largement 30 insuffisant pour réaliser une opération de décontamination.

La présente invention a précisément pour objet une composition de mousse contenant un agent

oxydant, qui permet d'éviter cet inconvénient grâce à l'utilisation d'un tensioactif approprié.

#### Exposé de l'invention

5

Selon l'invention, la mousse de décontamination comprend :

a) une phase liquide constituée par une solution aqueuse comprenant :

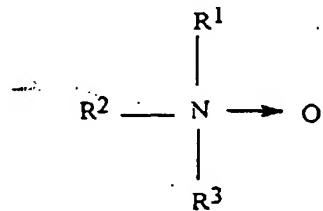
- 10 - au moins un acide inorganique,
- au moins un agent oxydant, et
- un tensioactif comprenant au moins un oxyde d'amine ; et

b) une phase gazeuse dispersée dans la phase  
15 liquide.

Dans cette mousse, l'utilisation d'un tensioactif constitué par au moins un oxyde d'amine permet d'éviter la réduction de l'agent oxydant et d'obtenir ainsi une mousse de décontamination  
20 présentant une tenue chimique significative et compatible avec la durée d'une opération de décontamination, qui est généralement de 1 à 10 heures.

Les oxydes d'amines utilisés dans l'invention peuvent répondre à la formule suivante :

25



dans laquelle  $R^1$ ,  $R^2$  et  $R^3$  qui peuvent être identiques ou différents, sont des groupes hydrocarbonés de 1 à

20 atomes de carbone, éventuellement substitués, l'un au moins des R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup> étant un groupe hydrocarboné d'au moins 8 atomes de carbone, pour que l'oxyde d'amine puisse jouer le rôle de tensioactif.

5 Les groupes hydrocarbonés utilisés pour R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup> peuvent être des groupes aliphatiques, linéaires ou ramifiés, saturés ou insaturés. A titre d'exemple de groupe saturés, on peut citer les groupes alkyle linéaires ou ramifiés.

10 Les substituants utilisables dans les groupes hydrocarbonés peuvent être par exemple des atomes d'halogènes, des groupes amido, des hydroxydes, des esters,...

► 15 Généralement, l'oxyde d'amine utilisé répond à la formule donnée ci-dessus dans laquelle R<sup>1</sup> et R<sup>3</sup> sont des groupes alkyle inférieur de 1 à 4 atomes de carbone tels que les groupes méthyle, éthyle et propyle, et R<sup>2</sup> est un groupe alkyle de 10 à 16 atomes de carbone.

20 A titre d'exemple d'oxydes d'amine utilisables dans l'invention, on peut citer les produits commerciaux suivants :

- Aromox® fourni par la société AKZO NOBEL, et
- Ninox® fourni par la Société STEPAN.

25 L'Aromox®, ou cocodiméthylamine oxyde, est un mélange d'oxydes d'amines répondant à la formule(I) donnée ci-dessus avec R<sup>1</sup> et R<sup>3</sup> représentant le groupe méthyle et R<sup>2</sup> étant un groupe alkyle en C<sub>16</sub>, C<sub>14</sub> ou C<sub>12</sub>.

30 Dans le produit commercial, l'oxyde d'amine avec R<sup>3</sup> en C<sub>12</sub> prédomine devant l'oxyde d'amine où R<sup>3</sup> est en C<sub>14</sub>, puis devant l'oxyde d'amine avec R<sup>3</sup> en C<sub>16</sub>.

Le Ninox®, ou cocamidopropylamine oxyde, est également un mélange d'oxydes d'amines de formule

(I) dans laquelle R<sup>1</sup> représente le groupe propyle, R<sup>2</sup> représente une chaîne aliphatique et R<sup>3</sup> est un groupe alkyle.

On peut bien entendu utiliser dans  
5 l'invention un mélange de ces deux produits commerciaux.

Dans la mousse de l'invention, l'agent oxydant peut être constitué par de l'argent (II), du cobalt (III), du permanganate de potassium ou du  
10 cérium (IV). De préférence, on utilise le cérium (IV).

L'acide utilisé dans la phase liquide de la mousse peut être l'acide nitrique, l'acide sulfurique ou des mélanges de ceux-ci.

De préférence, la concentration en acide de  
15 la solution aqueuse est de 0,3 N à 4 N.

Elle est choisie en fonction du traitement de décontamination envisagé, et aussi du tensioactif utilisé pour qu'il reste soluble dans la solution aqueuse.

Ainsi, dans le cas de l'Aromox®, lorsqu'on utilise l'acide nitrique, la concentration en acide nitrique de la phase liquide est faible, par exemple de 0,3 à 2 mol/l, et de préférence de 0,3 à 0,35 mol/l, en raison des problèmes d'insolubilité partielle de cet oxyde d'amine en milieu nitrique. Une acidité trop faible, par exemple inférieure à 0,3 N, n'est pas souhaitable car elle conduit à l'insolubilisation du cérium. A l'inverse une acidité importante conduit à des cinétiques de solubilisation du cérium plus lentes et n'augmente pas par ailleurs l'efficacité du procédé de manière significative.

Une acidité de l'ordre de 2N convient en particulier pour la décontamination de surfaces en acier inoxydables.

Le cérium (IV) peut être présent dans la phase liquide de la mousse sous la forme de sulfate de cérium ou de nitrate double d'ammonium et de cérium. Lorsque l'acide inorganique est l'acide nitrique, on préfère ajouter le cérium à la phase liquide sous la forme de nitrate en électrogénérant celui-ci dans une cellule d'électrolyse à partir du nitrate de cérium (III). En effet, ceci permet d'éviter l'introduction dans la mousse d'ions sulfate ou ammonium qui pourraient être gênants.

La concentration en cérium (IV) de la phase liquide de la mousse est avantageusement de 0,01 à 0,2 mol/l. La valeur optimale se situe autour de 0,05 mol/l.

Dans la phase liquide de la mousse, la concentration totale en tensioactif à base d'oxyde d'amine se situe généralement dans la gamme de 5 à 50 g/l.

Cette concentration est choisie en fonction de l'oxyde d'amine utilisé.

Ainsi, dans le cas où l'oxyde d'amine est l'Aromox®, on utilise avantageusement une concentration en Aromox® d'environ 10 à 40 g/l, et de préférence de 25 à 30 g/l.

Dans le cas du Ninox®, on peut également utiliser des concentrations de 10 à 40 g/l, mais de préférence de 20 à 30 g/l.

Le Ninox® conduit à des mousses plus sèches et plus stables ayant donc une durée de vie plus longue

tandis que l'Aromox® a tendance à humidifier la mousse et à diminuer sa stabilité.

Lorsque le tensioactif est constitué par un mélange d'oxydes d'amines, on choisit une concentration 5 adaptée en fonction des proportions des oxydes d'amines dans le mélange.

A titre d'exemples, on donne ci-après les formulations de trois solutions aqueuse destinées à former la phase liquide de mousses conformes à 10 l'invention.

1. Solution aqueuse comprenant :

- 0,3 à 2 mol/l de HNO<sub>3</sub>,
- 0,01 à 0,1 mol/l de cérium (IV), et
- 25 à 30 g/l d'oxyde de cocodiméthylamine.

15 2. Solution aqueuse comprenant :

- 0,2 à 3 mol/l de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>,
- 0,01 à 0,2 mol/l de cérium (IV), et
- 25 à 30 g/l d'oxyde de cocodiméthylamine.

3. Solution aqueuse comprenant :

20

- 0,3 à 2 mol/l de HNO<sub>3</sub>,
- 0,01 à 0,1 mol/l de cérium (IV), et
- 20 à 30 g/l d'oxyde de cocamidopropylamine.

Pour préparer la phase liquide de la mousse, on peut opérer de la façon suivante. On 25 introduit tout d'abord le ou les acides dans une cuve agitée, puis on ajoute le cérium (IV) sous la forme de sulfate de cérium, de nitrate double de cérium et d'ammonium ou de cérium (IV) électrogénéré à partir de nitrate de cérium (III), et on ajoute en dernier le ou 30 les tensioactifs à base d'oxyde d'amine. Cet ordre d'introduction est choisi pour faciliter la solubilisation du cérium (IV) car celle-ci diminue en présence des tensioactifs.

Après avoir préparé la phase liquide, on utilise une technique classique pour préparer la mousse. Ceci peut être effectué en utilisant un générateur de mousse dans lequel on fait passer la phase gazeuse sous pression dans un diffuseur mis au sein de la phase liquide introduite dans le générateur. La dimension des bulles de gaz est fonction du débit de phase gazeuse, de sa répartition à travers les pores de la plaque frittée constituant le diffuseur et surtout de la perte de charge provoquée par le garnissage poreux. Avec un tel générateur de mousse, on règle la teneur en gaz de la mousse en choisissant de façon appropriée les débits et les pressions d'introduction de la phase liquide et de la phase gazeuse dans le générateur. La phase gazeuse peut être un gaz ou un mélange de gaz, par exemple l'oxygène, le dioxyde d'azote, l'argon et le plus souvent l'air. Les débits de gaz et de liquide sont choisis de façon à obtenir une mousse dont le foisonnement se situe dans la gamme allant de 5 à 40 et, de préférence, de 10 à 20.

On rappelle que le foisonnement d'une mousse est définie par la relation suivante :

$$F = \frac{V_{\text{gaz}} + V_{\text{liquide}}}{V_{\text{liquide}}} = \frac{V_{\text{mousse}}}{V_{\text{liquide}}}$$

dans laquelle  $V$  représente le volume du gaz ( $V_{\text{gaz}}$ ), du liquide ( $V_{\text{liq}}$ ) ou de la mousse ( $V_{\text{mousse}}$ ).

En utilisant un foisonnement de 10 à 20, on obtient une humidité suffisante de la mousse, qui permet ainsi un renouvellement efficace des réactifs au niveau de la paroi à décontaminer.

Les mousses de l'invention peuvent être utilisées dans une gamme de températures allant de 15 à

65°C. A température élevée, on accélère la cinétique d'attaque de la surface métallique à décontaminer, mais dans le même temps la réduction du cérium (IV) en cérium (III) par les tensioactifs est favorisée. Les 5 mousses obtenues sont de qualités moindre car plus sèches et moins stables. Si la température est trop faible, les cinétiques d'attaque chimique de la surface à décontaminer seront lentes. Pour une utilisation optimale des mousses au cérium (IV), la température 10 doit se situer dans la gamme allant de 20 à 50°C.

Pour réaliser la décontamination d'objets au moyen des mousses de l'invention, on peut utiliser l'installation décrite dans le document EP-A-0 526 305.

Par ailleurs, les mousses de l'invention 15 peuvent être déstabilisées par des moyens mécaniques, par exemple par des ultrasons, afin de séparer rapidement la phase liquide de la mousse en fin d'opération.

D'autres caractéristiques et avantages de 20 l'invention apparaîtront mieux à la lecture de la description qui suit d'exemples de réalisation donnés bien entendu à titre illustratif et non limitatif.

#### Exposé détaillé des modes de réalisation

25

Dans les exemples qui suivent, on utilise comme tensioactifs les produits commerciaux Aromox® et Ninox® décrits précédemment.

Des essais préliminaires de tenue au 30 cérium (IV) de ces tensioactifs ont été effectués en utilisant une solution d'acide nitrique 1M contenant 0,03 mol/l de cérium (IV) et une proportion massique d'Aromox® de 2,8 à 3 % ou de Ninox® de 2,5 à 3 %. Dans

le tableau 1 qui suit on a indiqué la proportion molaire de cérium (IV) non consommé après 24 heures en présence d'un excès de ces tensioactifs, ainsi que l'aspect de la phase liquide.

5

Tableau 1

Oxyde d'amine	Proportion massique	Teneur en cérium (IV) après 24 h.	Aspect de la phase liquide.
Aromox®	3 %	77 %	Diphasique
Ninox®	3 %	63 %	Solubilité partielle.

On remarque ainsi que la tenue au cérium (IV) après 24 heures est très bonne puisque dans  
10 le cas de l'Aromox®, il reste 77 % en mol de cérium (IV) et dans le cas du Ninox®, il reste 63 % en mol de cérium (IV).

## Exemple 1

15 Dans cet exemple, on prépare une phase liquide de mousse, formée d'une solution aqueuse de cérium (IV) et d'Aromox® contenant 1 mol/l d'acide nitrique, 2,8 % en poids d'Aromox® et 0,03 mol/l de cérium (IV), puis on détermine l'évolution de la 20 concentration en cérium (IV) de cette solution en fonction du temps. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 2 qui suit.

Tableau 2

Temps (h)	Concentration en cérium (IV) (mol.l <sup>-1</sup> )	% de cérium (IV) restant
0	0,03	100
12	0,027	90
24	0,023	77
36	0,019	63
48	0,016	53

Au vu de ces résultats, on constate que la concentration en cérium (IV) de la solution reste importante même après 48 heures.

#### Exemple 2

Dans cet exemple, on prépare une phase liquide de mousse, constituée par une solution d'acide sulfurique à 1 mol/l comprenant 0,06 mol/l de cérium (IV) et de 2,8 % en poids d'Aromox®.

On teste également l'évolution de cette phase liquide en fonction du temps. Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 3.

15

Tableau 3

Temps (h)	Concentration en cérium (IV) (mol.l <sup>-1</sup> )	% de cérium (IV) restant
0	0,06	100
68	0,051	85

On remarque ainsi qu'après 68 heures, le pourcentage de cérium restant dans la phase liquide est de 85 %. Cette phase liquide est donc très stable.

#### Exemple 3

20

Dans cet exemple, on prépare une phase liquide de mousse constituée par une solution d'acide nitrique à 1 mol/l comprenant 0,03 mol/l de cérium (IV)

et 2,5 % en poids de tensioactif constitué par le Ninox®.

On détermine comme dans l'exemple 1 l'évolution de la concentration en cérium de la 5 solution en fonction du temps.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 4.

Tableau 4

Temps (min)	Concentration en cérium (IV) (mol.l <sup>-1</sup> )	% de cérium (IV) restant
0	0,03	100
25	0,023	77
30	0,017	57
90	0,014	47

10

Les résultats du tableau 4 montrent qu'un milieu nitrique le Ninox® est moins efficace que l'Aromox®, le pourcentage de cérium (IV) restant après 1 h.30 min. étant seulement de 47 %.

15

#### Exemple 4

Dans cet exemple, on prépare 5 mousses conformes à l'invention, en utilisant les quantités d'acide (acide nitrique ou acide sulfurique), de cérium 20 (IV) et d'oxyde d'amine (Aromox® ou Ninox®) mentionnées dans le tableau 5.

Pour la fabrication de la mousse, on utilise un générateur de mousse alimenté en liquide au débit donné dans le tableau 5 et une phase gazeuse 25 constituée par de l'air introduite au débit indiqué dans le tableau 5.

La vitesse de génération de la mousse, le foisonnement de la mousse obtenue et le drainage haut et bas de la mousse d'une colonne verticale d'un mètre de haut et de 0,20 mètre de diamètre sont donnés  
5 également dans le tableau 5.

Le taux de drainage qualifie la proportion de liquide présente dans la mousse au niveau haut et au niveau bas. Il est défini comme le rapport du débit de liquide en paroi sur le débit liquide introduit à 10 l'entrée, en bas de la colonne verticale, multiplié par 100. L'essai est réalisé à  $20 \pm 2^\circ\text{C}$ .

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 5.

Tableau 5

Composition tensioactifs (% massique)	MOUSSE CERIUM 1	MOUSSE CERIUM 2	MOUSSE CERIUM 3	MOUSSE CERIUM 4	MOUSSE CERIUM 5
	Aromox® 2,8 %	Ninox ® 2,5 %	Aromox® 2,8 %	Aromox ® 2,8 %	Aromox ® 2,8 %
Composition réactifs (mol.l <sup>-1</sup> )	HNO <sub>3</sub> : 0,35 mol.l <sup>-1</sup> Ce IV : 0,03 mol.l <sup>-1</sup>	HNO <sub>3</sub> : 0,35 mol.l <sup>-1</sup> Ce IV : 0,03 mol.l <sup>-1</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 1 mol.l <sup>-1</sup> Ce IV : 0,03 mol.l <sup>-1</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 1 mol.l <sup>-1</sup> Ce IV : 0,03 mol.l <sup>-1</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 1 mol.l <sup>-1</sup> Ce IV : 0,12 mol.l <sup>-1</sup>
Débit liquide (10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )	5	5	5	3,33	3,83
Débit d'air (m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )	50	50	50	44	50
Foisonnement	11	11	11	14,3	14
Vitesse de génération (10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )	31	26	36	54	55,7
Drainage haut % du débit liquide total	13 %	13 %	16,5	14 %	16 %
Drainage bas % du débit liquide total	20 %	23 %	29,5 %	25 %	26 %

15 Les résultats du tableau 5 montrent qu'en milieu acide sulfurique avec l'Aromox®, on obtient des

mousses d'excellente qualité, ce qui se traduit par une vitesse de génération élevée et un taux de drainage en partie haute également élevé, de l'ordre de 15 %.

Avec de telles mousses, le cérium (IV) est 5 de préférence introduit sous forme de sulfate, on peut l'introduire en une seule fois ou l'ajouter progressivement sous forme d'ajouts dosés. On préfère ne pas dépasser une concentration molaire en cérium (IV) de 0,15 mol/l.

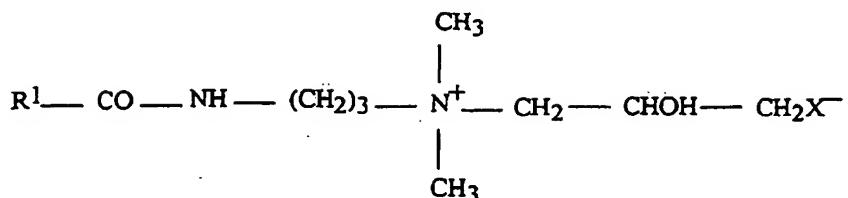
10 En milieu nitrique, le fonctionnement est meilleur avec le Ninox®, mais compte tenu de sa tenue chimique plus faible vis-à-vis du cérium (IV), l'Aromox® peut être préféré pour des applications de longue durée. Avec l'Aromox®, on emploiera toutefois de 15 préférence des solutions nitriques de concentration de l'ordre de 0,35 mol/l et une concentration en cérium (IV) inférieure à 0,03 mol/l en raison des problèmes d'insolubilité partielle de l'Aromox® en milieu nitrique.

20 Dans le tableau 6, on a donné à titre comparatif les résultats obtenus avec des mousses de références telles que celles décrites dans EP-A-0 526 805.

25 Ces mousses ont les compositions données dans le tableau 6 et elles ont été préparées comme celles du tableau 5 en utilisant les débits de liquide et les débits d'air donnés dans le tableau 6.

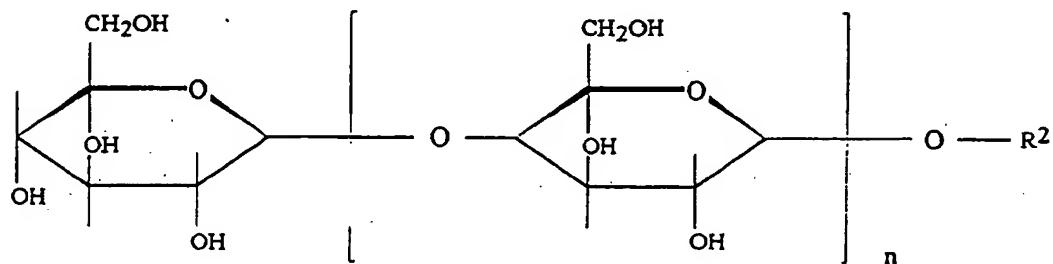
Dans ces mousses de référence, on a utilisé 30 deux tensioactifs constitués par les produits vendus sous la marque Oramix® par la Société Seppic, et le produit Amonyl® commercialisé également par la Société Seppic.

L'Amonyli® est une sulfobétaïne répondant à la formule suivante :



5 dans laquelle  $\text{R}^1$  est un groupe alkyle et  $\text{X}^-$  représente  $\text{COO}^-$  ou  $\text{SO}_3^-$ .

L'Oramix® est un éther alkylique d'oligosaccharide répondant à la formule suivante :



10 dans laquelle  $n$  est un entier de 1 à 5 et  $\text{R}^2$  est un groupe alkyle en  $\text{C}_8$  à  $\text{C}_{10}$ .

Dans les mousses de référence, on utilise comme réactif la soude, ou un mélange d'acide sulfurique et de sulfate de sodium, ou un mélange 15 d'acide sulfurique et d'acide nitrique. On ajoute de plus du méthyl-4 pentanol-2 comme agent de déstabilisation de la mousse.

Une comparaison des tableaux 5 et 6 montre que les mousses obtenues conformément à l'invention 20 présentent des caractéristiques équivalentes ou même supérieures à celles des mousses de référence.

Tableau 6

Mousse Réf. 1	Mousse Réf. 2	Mousse Réf. 3
Oramix 1) 0,4% Amonyl 2) 0,3 % Méthyl-4 Pentanol-2 0,3 %	Oramix 1) 0,8 % Amonyl 2) 0,3 % Méthyl-4 Pentanol-2 0,3 %	Oramix 1) 0,8 % Amonyl 2) 0,3 % Méthyl-4 Pentanol-2 0,3 %
NaOH : 2 mol.l <sup>-1</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 0,02 mol.l <sup>-1</sup> Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,48 mol.l <sup>-1</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 1,5 mol.l <sup>-1</sup> HNO <sub>3</sub> 0,09 mol.l <sup>-1</sup>
2,94	3,83	3,83
33,89	50	50
12,5	14	14
39	14,3 %	12 %
14,9	14,3	12 %
11,7 %	23,7 %	11 %

1) Oramix® = éther alkylque d'oligosaccharide (voir EP-A-0 526 305)

2) Amonyl® = sulfobétaine (voir EP-A 0 526 305)

5

#### Exemple 5

Dans cet exemple, on vérifie l'intérêt de mélanger les deux tensioactifs Ninox® et Aromox® pour obtenir une mousse conforme à l'invention. Dans ce but, 10 on utilise une solution nitrique à 1 mol/l avec des proportions variables des deux tensioactifs, et on prépare 5 l de la mousse dans les conditions suivantes :

- débit de liquide : 5 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>

- débit d'air : 50 m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup>

On mesure ensuite le volume de la colonne de laboratoire remplie par la mousse pour chaque cas.

Les résultats obtenus sont donnés dans le tableau 7.

5

Tableau 7

Fraction massique % Ninox®	Fraction massique % Aromox®	Observations
0,1	1,44	remplissage maximal de la colonne : < 15 litres
0,13	1,33	remplissage maximal de la colonne : 17 litres
0,167	1,2	remplissage maximal de la colonne : 21 litres
0,214	1,03	remplissage maximal de la colonne : 24 litres

Les résultats du tableau 7 montrent que la diminution de la concentration en Aromox® associée à une augmentation de la concentration en Ninox® permet d'augmenter la capacité de remplissage de la mousse, ce qui se traduit par une augmentation progressive du volume maximal atteint. On observe ainsi l'effet stabilisateur du Ninox® sur la mousse constituée à partir des deux tensioactifs.

#### Exemples 6 à 10

Dans cet exemple, on utilise des mousses au cérium ayant les caractéristiques données dans le tableau 8, pour décontaminer par érosion superficielle une plaque en acier inoxydable de type 304 L en utilisant les débits de liquide et les débits d'air mentionnés dans le tableau 8 pour la préparation de la mousse, et en mettant en contact la plaque d'acier inoxydable avec la mousse pendant les durées indiquées dans le tableau 8.

Les résultats obtenus, c'est-à-dire l'érosion totale et la vitesse d'érosion moyenne de la plaque d'acier inoxydable sont évaluées à partir de la perte de masse de la plaque. Ces résultats sont donnés 5 dans le tableau 8.

Tableau 8

Ex	6	7	8	9	10
Tensioactifs (% massique)	Aromox® 2,8 %	Ninox® 2,5 %	Aromox® 2,8 %	Aromox® 2,8 %	Aromox® 2,8 %
Composition réactifs (mol.l <sup>-1</sup> )	HNO <sub>3</sub> : 0,35 mol.l <sup>-1</sup> Ce IV : 0,03 mol.l <sup>-1</sup>	HNO <sub>3</sub> : 1 mol.l <sup>-1</sup> Ce IV : 0,03 mol.l <sup>-1</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 1 mol.l <sup>-1</sup> Ce IV : 0,03 mol.l <sup>-1</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 1 mol.l <sup>-1</sup> Ce IV : 0,06 mol.l <sup>-1</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> : 1 mol.l <sup>-1</sup> Ce IV : 0,12 mol.l <sup>-1</sup>
Débit liquide (10 <sup>-6</sup> m <sup>3</sup> .s)	5 --	5	3,33	3,33	3,83
Débit d'air (m <sup>3</sup> .s <sup>-1</sup> )	50	50	44	44	50
Foisonnement	11	11	14,3	14,3	14
Durée de l'essai (s)	9000	7200	7200	7200	7200
Erosion totale (μm)	0,16	0,01	0,12	0,16	0,36
Vitesse d'érosion moyenne (μm.h <sup>-1</sup> )	0,064	0,005	0,06	0,08	0,18

10 Les résultats d'érosion du tableau 8 sont comparables à ce qui est observé lorsqu'on remplace la mousse par une phase liquide ayant la composition de la phase liquide de la mousse sans tensioactifs, pour une température du même ordre de grandeur (20 ± 2°C). Ceci démontre l'efficacité des mousses de l'invention.

2775606

19

Référence citée

EP-A- 0 526 305.

## REVENDICATIONS

1. Mousse de décontamination comprenant :

5        a) une phase liquide constituée par une solution aqueuse comprenant :

- au moins un acide inorganique,
- au moins un agent oxydant, et
- un tensioactif comprenant au moins un oxyde d'amine ; et

10        b) une phase gazeuse dispersée dans la phase liquide.

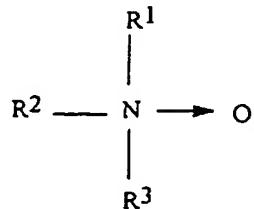
2. Mousse selon la revendication 1, dans laquelle l'acide inorganique est choisi parmi  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  et leurs mélanges.

15        3. Mousse selon la revendication 2, dans laquelle la concentration en acide de la solution aqueuse est de 0,3 N à 4 N.

20        4. Mousse selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, dans laquelle l'agent oxydant est le cérium (IV).

5. Mousse selon la revendication 4, dans laquelle la concentration en cérium (IV) de la solution aqueuse est de 0,01 à 0,2 mol/l.

25        6. Mousse selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle l'oxyde d'amine répond à la formule :



dans laquelle R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup> qui peuvent être identiques ou différents, sont des groupes hydrocarbonés de 1 à 20 atomes de carbone, éventuellement substitués, l'un au moins des R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup> et R<sup>3</sup> étant un groupe hydrocarboné d'au moins 8 atomes de carbone.

7. Mousse selon la revendication 6, dans laquelle la concentration en oxyde d'amine de la solution aqueuse est de 5 à 50 g/l.

8. Mousse selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle l'oxyde d'amine est l'oxyde de cocodiméthylamine.

9. Mousse selon la revendication 8, dans laquelle la concentration en oxyde d'amine de la solution aqueuse est d'environ 10 à 40 g/l.

10. Mousse selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, dans laquelle l'oxyde d'amine est l'oxyde de cocamidopropylamine.

11. Mousse selon la revendication 10, dans laquelle la concentration en oxyde d'amine de la solution aqueuse est de 10 à 40 g/l.

12. Mousse selon la revendication 1, dans laquelle la phase liquide est une solution aqueuse comprenant 0,3 à 2 mol/l de HNO<sub>3</sub>, 0,01 à 0,1 mol/l de cérium (IV) et 25 à 30 g/l d'oxyde de cocodiméthylamine.

13. Mousse selon la revendication 1, dans laquelle la phase liquide est une solution aqueuse comprenant 0,2 à 3 mol/l de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 0,01 à 0,2 mol/l de cérium (IV) et 25 à 30 g/l d'oxyde de cocodiméthylamine.

14. Mousse selon la revendication 1, dans laquelle la phase liquide est une solution aqueuse comprenant 0,3 à 2 mol/l de HNO<sub>3</sub>, 0,01 à 0,1 mol/l de

cérium (IV) et 20 à 30 g/l d'oxyde de cocamidopropylamine.

15. Utilisation d'une mousse selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, dans la gamme de 5 température allant de 15°C à 65°C.

16. Utilisation d'une mousse selon l'une quelconque des revendications 1 à 15, pour la décontamination d'équipements métalliques.

INSTITUT NATIONAL  
de la  
PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE  
PRELIMINAIRE

N° d'enregistrement  
national

établi sur la base des dernières revendications  
déposées avant le commencement de la recherche

FA 554428  
FR 9802836

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	US 5 645 648 A (LAUT BERNHARD ET AL) 8 juillet 1997	1-16
Y	* colonne 2, ligne 51-65 * * colonne 3, ligne 16-19 *	1-16
D, Y	EP 0 526 305 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE) 3 février 1993 * revendications; exemple 3 *	1-16
A	US 4 857 225 A (TERADA HARUYOSHI ET AL) 15 août 1989	
A	EP 0 727 243 A (COMMISSARIAT ENERGIE ATOMIQUE) 21 août 1996	
A	EP 0 095 045 A (KAERCHER GMBH & CO ALFRED) 30 novembre 1983	
		<b>DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.)</b>
		A62D G21F B08B
1		
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
12 novembre 1998		Dalkafouki, A
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES		
X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire		
T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant		